

УДК 542.945+547.534+541.128

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Со(II) и Cu(II)-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ
В ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА**

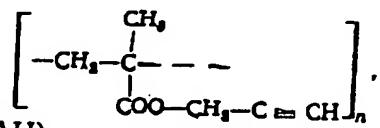
КАЮМОВА Ш. А., АЗИЗОВ У. М., РАШИДОВА С. Ш.,
ИСКАНДАРОВ С. И., НОРИКОВ Ю. Д., КОЛОТ В. Н.,
УСМАНОВА М. М.

Исследована катализитическая активность комплексных металлоизомерных катализаторов на основе полипропаргилметакрилата, полиакрилнитрила и полиоксифенилбензоксазолтерефталамиды в жидкофазном окислении этилбензола. Показано влияние природы полимерного лиганда на катализитические свойства комплексов. Методом термоокислительной деструкции изучена стабильность катализаторов и их исходных полимеров при 120°. Обнажена способность ОФБОТА, не содержащего металла, катализировать окисление этилбензола.

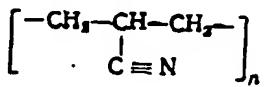
В жидкофазном окислении углеводородов перспективны катализаторы на основе нерастворимых комплексных соединений металлов с полимерными лигандами [1—4]. Катализитические свойства таких комплексов в значительной мере определяются строением полимерного лиганда.

В данной работе изучено влияние структуры полимерного лиганда на катализитические свойства кобальт- и медьсодержащих катализаторов в жидкофазном окислении этилбензола. С учетом технологического аспекта возможного применения полимерных катализаторов нами исследовано влияние агрегатного состояния порошкообразного и нитеобразного комплексов на процесс окисления.

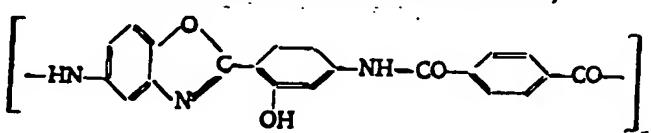
В качестве полимерных носителей использованы органические полимеры линейной структуры — полипропаргиловый эфир метакриловой кислоты (ПрМА)



полиакрилнитрил (ПАН)



и полиоксифенилбензоксазолтерефталамид (ОФБОТА)



Полимеры на основе ПАН и ПрМА в гомогенной среде присоединяют ион металла, по-видимому, за счет координационной связи между карбонильной и нитрильной группами соответственно и ионом металла, что подтверждается ИК-спектрами [5]. Полимер на основе ОФБОТА включает ион металла за счет хелатного узла [6].

Катализаторы на основе ПрМА и ПАН получали смешением полимера с нитратом и ацетатом кобальта (II) в смеси диметилформамид — диоксан при интенсивном перемешивании с последующим выдерживанием смеси в течение суток и осаждением комплекса этанолом или эфиром.

Полимерный хелат ОФБтилформамиде смешением последующим осаждением 7—8% [6].

Жидкофазное окисление установке при 120° с при условиях интенсивного пере

О ходе реакции судили держанию продуктов реакции — МФК, ацетофенон — ме со стеклянной колонкой, тиофталата. Температура к

Органический полимер процесс может подвергаться исключить влияние жидкого лимера, окислительную стадию кислорода из газово

Катализатор или исходя гелия, очищенного от сл романометрической установки. Как следует из рис. 1, Однако при исследовании метакрилата — Со(II) и его термоокислительной деструкции в мак за исключением полиакрил скорости поглощения кислосле начала нагрева катали ПАН — Со(II), ПрМА — Со стоянной. В случае полиакри поглощения кислорода воз Для этого полимера с ионом поглощения кислорода меняния кислорода существенно имеет постоянное значение вие кобальта в полимере кислорода полимером. Наи рактерна для полиоксифени этого металла содержащего модеструкция на воздухе и

Отсутствие изменений Со(II) комплексах и высоких Со(II) позволяют высказывать эти соединениями не св: можно, обусловлены рабо тализатора. Данные по олимерам в газовой фазе позволяют жидкую фазу, когда среде, окислительная деструкция может вообще не про много больше концентрации

будет значительно больше,

даже при равенстве констант металла содержащим, чем

СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРОВ
ЭТИЛБЕНЗОЛА
ИДОВА С. Ш.,
КОЛОТ В. Н.

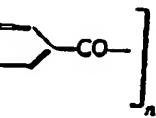
лексных металлполимеров, поликарилнитрила, в окислении эталоном кислорода на катализической деструкции изученных полимеров при 120°. Облагательно, катализировать

перспективны катализаторы металлов с поливалентными комплексами таких комплексов полимерного лиганда.

Каталитические полимерные полимерного лиганда, содержащих катализаторов, в том технологическом аспекте, что катализаторов, нами исследованного и нитеобразного

вещества органические полимеры, включая метакриловую

ОТА)



ной среде присоединяционной связи между ионом и ионом металла, на основе ОФБОТА

и смешением полимера с диметилформамидом — вступающим в выделении в этанолом или эфи-

Полимерный хелат ОФБОТА с медью и кобальтом получали в диметилформамиде смешением раствора полимера с ацетатами металлов с последующим осаждением этанолом. Содержание металла в комплексе 7—8% [6].

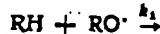
Жидкофазное окисление этилбензола проводили в газометрической установке при 120° с принудительной циркуляцией газа окислителя в условиях интенсивного перемешивания реакционной смеси.

О ходе реакции судили по скорости поглощения кислорода и по содержанию продуктов реакции (гидроперекись — ГП, метилфенилкарбонат — МФК, ацетофенон — АЦФ), которые определяли на хроматограмме со стеклянной колонкой, заполненной хроматоном N-AW с 10% диоктилфталата. Температура колонки 70°.

Органический полимерный лиганд в условиях окислительного процесса может подвергаться окислительной деструкции. Для того чтобы исключить влияние жидкой среды на окисление металлсодержащего полимера, окислительную стабильность комплексов оценивали по поглощению кислорода из газовой фазы.

Катализатор или исходный полимер обезгаживали 1 ч при 120° в токе гелия, очищенного от следов кислорода, и переносили в реактор микроманометрической установки для исследования поглощения кислорода. Как следует из рис. 1, все полимеры при 120° поглощают кислород. Однако при исследовании ИК-спектров катализатора полипропаргилметакрилата — Со(II) и его исходного полимера, который подвергался термоокислительной деструкции, не было обнаружено каких-либо существенных изменений в макромолекуле полимера. Для всех полимеров, за исключением поликарилнитрила, характерна предельная зависимость скорости поглощения кислорода от времени. Спустя некоторое время после начала нагрева катализатора скорость поглощения кислорода для ПАН — Со(II), ПрМа — Со(II) и ОФБОТА — Со⁺(II) становится постоянной. В случае поликарилнитрила, не содержащего Со(II), скорость поглощения кислорода возрастает во времени (см. рис. 1, кривая 1). Для этого полимера с ионом кобальта зависимость от времени скорости поглощения кислорода меняется (рис. 1, кривая 2). Скорость поглощения кислорода существенно меньше, чем в ПАН без иона металла, и имеет постоянное значение в течение длительного времени. Присутствие кобальта в полимере приводит к снижению скорости поглощения кислорода полимером. Наименьшая скорость поглощения кислорода характерна для полиоксифенилбензоксазолтерефталамида — Со(II). Для этого металлсодержащего полимера, как показано в [7], заметная термодеструкция на воздухе наблюдается только при 330—410°.

Отсутствие изменений в ИК-спектрах ПАН — Со(II) и ПрМа — Со(II) комплексах и высокая термическая стабильность ОФБОТА — Со(II) позволяют высказать предположение, что поглощение кислорода этими соединениями не связано с их химическими изменениями, а возможно, обусловлено растворением кислорода в полимерной основе катализатора. Данные по оценке окисляемости металлсодержащих полимеров в газовой фазе позволяют высказать предположение, что в условиях жидкой фазы, когда катализатор находится в легко окисляемой среде, окислительная деструкция самого металлполимерного катализатора может вообще не происходить. Так как концентрация углеводорода много больше концентрации катализатора ($[RH] > [S]$), скорость реакции



будет значительно больше, чем скорость реакции



даже при равенстве констант скорости k_1 и k_2 . Вследствие этого полимерный металлсодержащий катализатор в жидкой фазе может оказаться более стабильным, чем в газовой среде.

Полимерный лиганд в силу своей сложности может оказывать влияние на процесс жидкофазного окисления, выступая в роли инициатора или ингибитора процесса. В этой связи были поставлены опыты по окислению этилбензола в присутствии ОФБОТА, свободного от ионов металла, в барботажном реакторе без перемешивания. Данные рис. 2 показывают, что полимерный лиганд ОФБОТА по сравнению с некатализированным окислением более чем в 6 раз ускоряет процесс жидкофазного окисления этилбензола. Основным продуктом окисления этилбензола в присутствии полимера является гидроперекись.

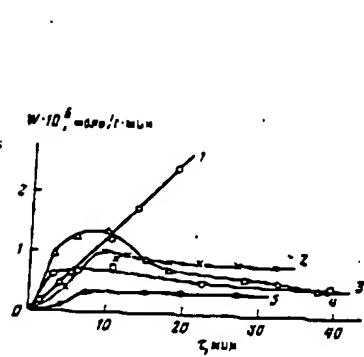


Рис. 1

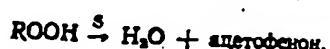
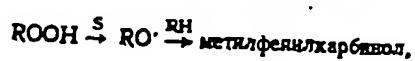
Рис. 1. Зависимость скорости поглощения кислорода катализаторами при 120°: 1 — исходный полимер — ПАН, 2 — ПАН — СоА(II), 3 — исходный полимер — ПрМА, 4 — ПрМА — СоА(II)

Рис. 2. Кинетические кривые накопления продуктов окисления этилбензола: 1 — гидроперекись, 2, 2' — ацетофенон, 3, 3' — метилфенилкарбонол. а: 1 — термическое окисление, ОФБОТА — Су(II) (120°, $[C_{кат.}] = 65$ г/л); б: 1, 1', 1'' — в присутствии ОФБОТА — Су(II) — порошок; 2, 2', 2'' — в присутствии ОФБОТА — Су(II) — волокно (120°, $[C_{кат.}] = 2$ г/л)

При жидкофазном окислении этилбензола в аналогичных условиях, но с волокнами, содержащими Су(II), существенно изменяется характер процесса окисления. Суммарная скорость окисления по сравнению с некатализированным процессом увеличивается в 3 раза. Основным продуктом превращения этилбензола становится ацетофенон (рис. 2, а).

Согласно [8], при окислении этилбензола повышенный выход ацетофенона наблюдается в случае катализаторов, содержащих кобальт. В присутствии комплексов меди не наблюдалось преобладающего образования ацетофенона [9, 10]. Обнаруженное нами поведение Су-содержащего катализатора, вероятно, обусловлено влиянием полиоксифенилбензоксазолтерефталамидного лиганда.

Особые свойства этого лиганда проявляются и в случае, когда в качестве металла переменной валентности используется кобальт. Можно было ожидать, что при окислении этилбензола в присутствии Су-содержащего катализатора на основе ОФБОТА основным продуктом процесса в силу специфических свойств иона кобальта также окажется ацетофенон. Однако, как показывают опыты, Су-содержащий катализатор в противоположность Су-содержащему дает низкий выход ацетофенона. Отношение скоростей накопления ацетофенона и метилфенилкарбонола, взятое в качестве характеристики влияния катализатора на разложение гидропероксида этилбензола по реакциям:



для Су-содержащего катализатора это отношение 1:6. Существенное влияние на агрегатную форму полимера в виде порошка, рис. 2, б). Появления этилбензола в присутствии порошкообразного катализатора является ацетофеноном.

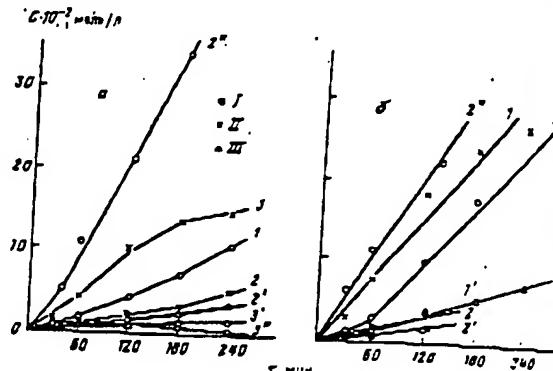


Рис. 2

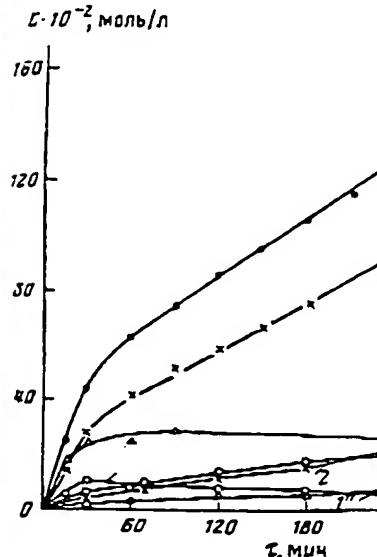


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые накопления гидроперекиси этилбензола в условиях см. рис. 2): 1, 1', 1'' — в присутствии ПАН — Со(II); 3 — кинетическая

Рис. 4. Зависимость начальной скорости окисления от концентрации катализатора на основе ПАН — Со(II)

По-видимому, основной катализатор является их разные типы нитробензольного катализатора. Такая форма катализации реакции в кинетическом уменьшении суммарной скорости накопления между скоростью и на поверхности гетерогенного катализатора.

В присутствии ПрМА — основным продуктом является ацетофенон, довольно мала. В начале процесса накопления метилфенилкарбонола соотношение начальных скоростей процесса накопления кинетических кривых накопления в присутствии этого катализатора на основе ПАН суммарно, а состав продуктов сущес-

может оказывать влияние в роли инициатора поставлены опыты по свободного от ионов вания. Данные рис. 2 о сравнению с некатализатором окисления этил-окись.

2
катализаторами при 120°: 1 — полимер — ПрМА, 4 —

в этилбензоле: 1 — термическое окисление, 2, 2' — в присутствии ОФБОТА — Co(II); 4 — волокно (120°).

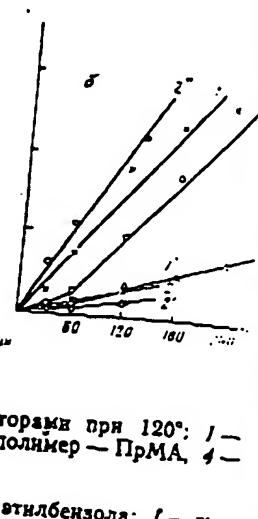
иогичных условиях, изменяется характеристика по сравнению раза. Основным оленом (рис. 2, а,

ный выход ацето-ржащих кобальт. обладающего об-вение Си-содер-и полиоксифенил-

учае, когда в ка-кобальт. Можно тствии Си-содер-одуктом процес-окажется ацето-й катализатор в од ацетофенона. тилфенилкарбина-атора на разло-

для Си-содержащего катализатора меньше единицы. Для медьсодержащего полимера это отношение значительно больше 10.

Существенное влияние на процесс жидкофазного окисления оказывает агрегатная форма полимерного катализатора (в виде нитей или в виде порошка, рис. 2, б). При прочих равных условиях скорость окисления этилбензола в присутствии нитеобразного катализатора меньше, чем в присутствии порошкообразного. Основным продуктом в случае нитеобразного катализатора является гидроперекись, в случае порошкообразного — ацетофенон.



2
катализаторами при 120°: 1 — полимер — ПрМА, 4 —

в этилбензоле: 1 — термическое окисление, 2, 2' — в присутствии ОФБОТА — Co(II); 4 — волокно (120°).

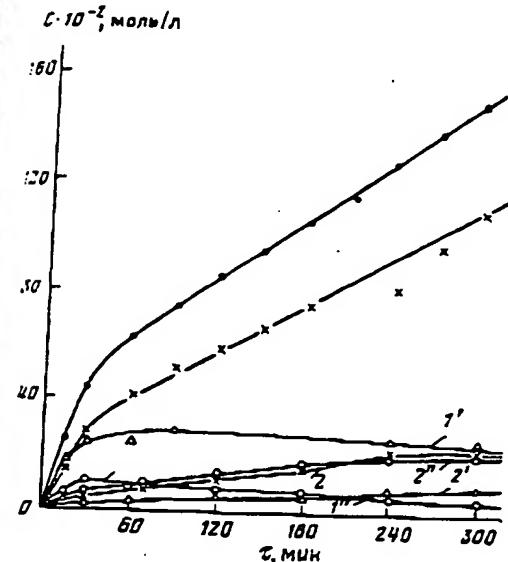


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые накопления продуктов окисления этилбензола (1—III в условиях см. рис. 2): 1, 1', 1'' — в присутствии ПрМА — Co(II); 2, 2', 2'' — в присутствии ПАН — Co(II); 3 — кинетическая кривая поглощения кислорода в присутствии ПрМА — Co(II)

Рис. 4. Зависимость начальной скорости поглощения кислорода при окислении этилбензола от концентрации катализатора при 120° (порошок): 1 — ПрМА — Co(II), 2 — ПАН — Co(II), 3 — ОФБОТА — Co(II)

По-видимому, основной причиной разного поведения этих форм катализатора является их разная удельная поверхность. Кроме того, частицы нитеобразного катализатора в ходе реакции быстро собираются в комки. Такая форма катализатора не обеспечивает, возможно, протекания реакции в кинетическом режиме, что влечет за собой не только уменьшение суммарной скорости реакции, но и существенно изменяет соотношение между скоростями реакций, протекающих в объеме жидкости и на поверхности гетерогенного катализатора.

В присутствии ПрМА — Co(II) (рис. 3, кривые 1, 1', 1'', 3) основным продуктом является ацетофенон. Скорость накопления гидроперекиси довольно мала. В начале процесса окисления этилбензола скорости накопления метилфенилкарбинола и ацетофенона близки (кривые 1, 1'), соотношение начальных скоростей накопления их равно 1. В развившемся процессе скорость накопления спирта практически равна 0. Характер кинетических кривых накопления ацетофенона и метилфенилкарбинола в присутствии этого катализатора позволяет высказать предположение, что спирт является промежуточным продуктом и в ходе процесса подвергается дальнейшему окислению. В случае кобальтсодержащего катализатора на основе ПАН суммарная скорость окисления этилбензола меньше, а состав продуктов существенно отличается от состава продуктов в присутствии ПрМА — Co(II) (рис. 3, кривые 2, 2', 2'').

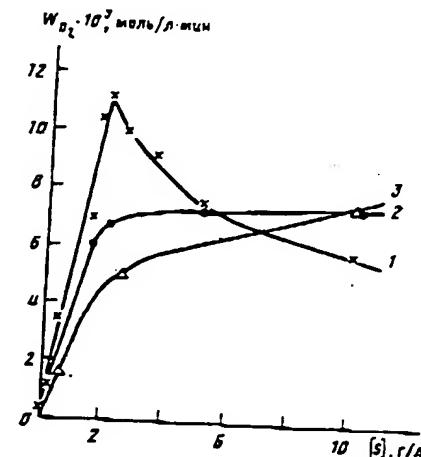


Рис. 4

Зависимости скорости поглощения кислорода от количества кобальт-содержащих полимерных катализаторов (рис. 4) имеют предельный (кривые 2 и 3) или экстремальный (кривая 1) характер, что может быть связано с участием этих катализаторов не только в стадии инициирования радикалов путем распада комплекса гидропероксид — катализатор, но и с участием гетерогенного катализатора в стадии обрыва цепи [11].

КИНЕТИКА И КАТАЛ

УДК 547.724.2 : 542.971.3

ИССЛЕДОВАНИЕ И ГИДРОГЕНОЛИЗА 2-

К
ЮСКОВЕЦ Ж. Г., НЕК
ШИМАНСК

Изучена кинетика катализации в паровой фазе при 25° вом катализаторе. Измерены гидрирования и гидрогенолиза в медленной стадии гидрирования предложена кинетиче

ЛИТЕРАТУРА

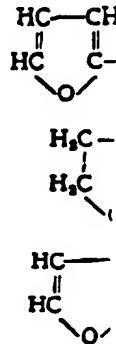
1. Юффа А. Я., Лисичкин Г. В. Успехи химии, 1978, т. 47, № 8, с. 1414.
2. Сб. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Материалы симпозиума. Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1980, ч. II.
3. Кокорин А. И., Беренцева В. В., Копылова В. Д., Фрумкина Е. Л. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 1, с. 181.
4. Попова Т. К., Машков Б. Ф., Попова Н. И., Залукаев Л. К. Тр. Всесоюзной конференции по механизмам катализитических реакций. М.: Наука, 1978, т. 2, с. 43.
5. Рашидова С. Ш., Усманова М. М., Азизов У. М., Рахматуллаева М. Ш., Каюмова Ш. А. Сб. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Материалы симпозиума. Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1980, ч. II, с. 167.
6. Колот В. Н., Кудрявцев Г. И., Литовченко Г. Д., Кравченко В. Г., Кеитко И. Я. Высокомолекул. соединения, 1978, т. 20A, № 3, с. 546.
7. Колот В. Н., Кудрявцев Г. И., Литовченко Г. Д., Кеитко И. Я., Ельцов А. В. Высокомолекул. соединения, 1976, т. 18A, № 9, с. 2086.
8. Рейбель И. М., Сычев А. Я., Подгорная Л. П. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, № 1, с. 75.
9. Бишоградова В. Г., Майдус З. К., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1969, т. 188, № 3, с. 616.
10. Ветчинкина В. Н., Скибина И. П., Майдус З. К. Нефтехимия, 1976, т. 16, № 1, с. 135.
11. Силястарян Н. Т., Салуквадзе Л. В., Нориков Ю. Д., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 1, с. 77.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-технологический институт
медицинской промышленности, Ташкент

Поступила в редакцию
31.X.1983

Известно, что в присутствии селективное гидрирование производные как в жидкой, так было показано, что на палладиях наряду с гидрированием акции гидрогенолиза. Некоторые фурановых соединений и в работе [4] импульсным ме

В работе [5] была исследована гидрирование сильвана в 2,5-диметилприсутствии водорода. Обращающаяся в тетрагидросильваний реагент:



Целью настоящего исследования превращений сильвана в водороде.

ЭКСП

Опыты проводили в бесконтактном слое катализатора. Методика [5]. Исходные парциальные давления водорода 1,52 до 41,1 гПа, водородная способность сильвана (V) от 16° до 300° достигали степеней пр

**CATALYTIC PROPERTIES
OF POLYMERS CONTAINING Co(II) AND Cu(II)
IN LIQUID-PHASE OXIDATION OF ETHYL BENZOL**

Sh.A. Kayumova, U.M. Azizov, S.Sh. Rashidova,
S.I. Iskandarov, Yu.D. Norikov, V.N. Kolot,
M.M. Usmanova

This paper examines the catalytic activity of complex metal-polymer catalysts on a basis of polypropargil methacrylate and polyoxidized benzol in liquid phase oxidation of ethyl benzol. It shows the influence of the nature of the polymer ligand on the catalytic properties of the compounds. By a method of thermal oxidative destruction, the stability of the catalyst and its base polymers were studied at 120°. The ability of OFBOTA, not containing metal, to catalyze the oxidation of ethyl benzol was discovered.

In the liquid-phase oxidation of hydrocarbons, catalysts based on insoluble complex compounds of metals with polymer ligands were promising [1-4]. The catalytic properties of such compounds are defined to a significant extent by the structure of the polymer ligand.

This paper studied the influence of the structure of the polymer ligand on the catalytic properties of catalysts containing cobalt and copper in liquid-phase oxidation of ethyl benzol. In terms of the technological aspect of the potential use of polymer catalysts, the influence of the state of aggregation of powdery and threadlike compounds on the oxidative process was studied.

For the polymer carriers, we used organic polymers with a straight structure - the polypropargylic ether of methacrylic acid (PrMA)

[diagram]

polyacrylonitrile (PAN)

[diagram]

and polioxyphenilbenzokszazol terephthalamide (OFBOTA)

[diagram]

PAN-based and PrMA-based polymers in a homogeneous medium join the metal ion, apparently, as a coordinating link between the carbonyl and nitrile groups and the metal ion, which is confirmed by IR spectra [5]. The OFBOTA-based polymer includes the metal ion in the form of a chelate bond [6].

The PrMA-based and PAN-based catalysts were obtained by displacement of the polymer with cobalt nitrate and acetate (II) in a mixture of dimethylformamide-dioxane with intensive stirring and subsequent extraction of the mixture over the course of a day and precipitation of the compound with ethanol or ether.

The polymer chelate of OFBOTA with copper and cobalt was obtained in dimethylformamide by displacement of the polymer solution with acetates of metals and subsequent precipitation with ethanol. The metal content of the compound was 7-8%. [6]

The liquid-phase oxidation of ethyl benzol was produced in gasometric apparatus at 120° with the necessary circulation of the gas of the oxidizing agent in conditions of intensive stirring of the reaction mixture.

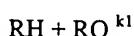
The course of the reaction was judged by the oxygen absorption speed and by the content of reaction products (hydroperoxide - HP, methylphenilcarbinol - MPK, acetophenol - AP), which were defined on a chromatogram with a glass column, filled with chromatonom N-AW with 10% dioctylphthalate. The column temperature was 70°.

The restricted polymer ligand can be subject to oxidative destruction under the conditions of the oxidation process. To exclude the influence of the liquid medium on oxidation of the polymer containing metal, the oxidative stability of the compound was rated by the absorption of oxygen from the gas phase.

The catalyst or base polymer was degassed for 1 hour at 120° in a stream of helium, purified of traces of oxygen and put into a reactor of a micromanometric apparatus to study the absorption of oxygen. As can be seen from Fig. 1, all the polymers absorb oxygen at 120°. However, in studying the IR spectra of the catalyst of polypropargilmethacrylate - Co(II) and its base polymer, which were subject to thermal oxidative destruction, no substantive change in the macromolecule of the polymer was found. For all the polymers, except for polyacrylonitrile, extreme dependence of oxygen-absorption speed on time was characteristic. Some time after the catalyst started heating, the oxygen-absorption speed for PAN-Co(II), PrMA-Co(II) and OFBOTA-Co+(II) was constant. In the case of polyacrylonitrile not containing Co(II), the oxygen absorption speed increases with time (see Fig. 1, curve I). For this polymer with a cobalt ion, the dependence of the oxygen absorption speed on time is reduced (Fig. 1, curve 2). The oxygen absorption speed is substantially less than in PAN without the metal ion, and is a constant size over a long period of time. The presence of cobalt in the polymer leads to a reduction in oxygen absorption speed by the polymer. The slowest oxygen absorption speed is characteristic of

polyoxyphenylbenzoxazol terephthalamide - Co(II). For this polymer containing metal, as shown in [7], noticeable thermal destruction in air is observed only at 330-410°.

The absence of change in the IR spectra of PAN-Co(II) and PrMA-Co(II) compounds and the high thermal stability of OFBOTA-Co(II) make it possible to express the hypothesis that oxygen absorption by these compounds is not connected with chemical changes in them and may be caused by dissolution of oxygen in the polymer base of the catalyst. Data evaluating the oxidation of polymers containing metal in the gas phase make it possible to advance the hypothesis that under conditions of the liquid phase, when the catalyst is in a slightly oxidative medium, oxidative destruction of that metal-polymer catalyst cannot happen at all. As the concentration of hydrocarbon is much greater than the concentration of catalyst ($[RH] > [S]$), the reaction speed



will be significantly greater than the reaction speed



even if the speed constants k_1 and k_2 are equal. As a result of this, a polymer catalyst containing metal in a liquid phase can be more stable than in a gas medium.

The polymer ligand, by virtue of its complexity, can be an influence on the process of liquid-phase oxidation, acting as an initiator or inhibitor of the process. In this connection, an experiment was done with oxidation of ethyl benzol in the presence of OFBOTA, free of metal ions, in a bubbling reactor without stirring. The data in Fig. 2 show that the polymer ligand of OFBOTA, compared to non-catalyzed oxidation, speeds up the process of liquid-phase oxidation of ethyl benzol more than 6 times. The basic product of the oxidation of ethyl benzol in the presence of the polymer is hydroperoxide.

t, min.

Fig. 1

t, min.

Fig. 2

Fig. 1. Dependence of oxygen absorption speed by catalysts at 120°: 1 - base polymer - PAN, 2 - PAN-Co(II), 3 - base polymer - PrMA, 4 - PrMA - Co(II), 5 - OFBOTA-Co(II).

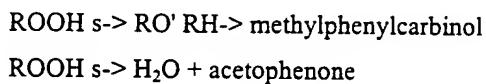
Fig. 2. Kinetic curves for accumulation of products of ethyl benzol: I - hydroperoxide, II - acetophenol, III - methylphenylcarbinol, a: 1 - thermal oxidation 2, 2', 2'' - in presence of polymer threads of OFBOTA; 3, 3', 3'' - in the presence of OFBOTA - Cu(II) (120°, $[C_{x\&y}] = 65 \text{ g/l}$); 6: 1,1',1'' - in the presence of OFBOTA-Cu(II) - powder; 2,2',2'' - in the presence of OFBOTA-Cu(II) - fiber (120°, $[C_{x\&y}] = 2 \text{ g/l}$)

In the liquid phase of oxidation of ethyl benzol under similar conditions, but with fibers containing Cu(II), the character of the oxidation process basically changes. The total oxidation speed, compared to the non-catalytic process, is three times as fast. The basic product of the conversion of ethyl benzol is acetophenone (Fig. 2, a, curves 3, 3', 3'').

According to [8], when ethyl benzol is oxidized, increased output of acetophenone is observed in the case of catalysts containing cobalt. In the presence of copper compounds, no preponderant formation of acetophenone was observed [9, 10]. The behavior of the catalyst containing Cu we discovered was probably caused by the influence of the polyoxyphenilbenzoxazol terephthalate ligand.

The basic properties of this ligand are also apparent when cobalt is used as a metal with a transitional valence. It can be expected that when ethyl benzol is oxidized in the presence of a catalyst containing Co based on OFBOTA, the basic product of the process, by virtue of the specific property of the cobalt ion, also turns out to be acetophenone. However, our experience shows that the catalyst containing Co has a low output of acetophenone, unlike the one containing Cu.

The ratio of the speed of accumulation of acetophenone and methylphenylcarbinol, taken as a characteristic of the influence of the catalyst on the breakdown of hydroperoxide of ethyl benzol according to the reaction



for the catalyst containing Co is less than one unit. For a polymer containing copper, this ratio is much greater than 10.

The aggregate form of the polymer catalyst (in the form of fibers or powder, see Figs. 2, 6) has a basic influence on the process of liquid-phase oxidation. Under other equal conditions, the oxidation speed of ethyl benzol in the presence of a fibrous catalyst is less than in the presence of a powdery one. The basic product in the case of the fibrous catalyst is hydroperoxide, in the case of the powdery one, it is acetophenone.

Min.

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 3. Kinetic curves for accumulation of products of oxidation of ethyl benzol (I-III in conditions, see Fig. 2): 1, 1', 1" - in the presence of PrMA-Co(II); 2, 2', 2" - in the presence of PAN-Co (II); 3 - kinetic curve for oxygen absorption in the presence of PrMA-Co(II).

Fig. 4. Dependence of initial oxygen absorption speed in oxidation of ethyl benzol on concentration of catalyst at 120° (powder); 1 - PrMA-Co(II), 2 - PAN-Co(II), J-OFBOTA-Co(II).

Obviously, the basic reason for the different behavior by these forms of the catalyst is their different specific surfaces. In addition, particles of fibrous catalyst during the reaction quickly combine in clumps. This form of the catalyst may not ensure that the reaction goes into a kinetic mode, which not only brings on a reduction in total reaction speed, but basically changes the relationship between the speed of the reaction passing into the volume of liquid and on the surface of the heterogeneous catalyst.

In the presence of PrMA-Co(II) (Fig. 3, curves 1, 1', 1", 3), the basic product is acetophenone. The hydroperoxide accumulation speed is rather slow. In the beginning of the process of oxidation of ethyl benzol, the accumulation speeds of methylphenylcarbinol and acetophenone are close (curves 1, 1'), and the ratio between their initial accumulation speeds is equal to 1. In the accelerated process, the accumulation speed of the alcohol is practically equal to 0. The character of the kinetic curves for accumulation of acetophenone and methylphenylcarbinol in the presence of this catalyst make it possible to advance the hypothesis that the alcohol is an intermediate product and in the course of the process is subject to further oxidation. In the case of a catalyst containing PAN-based cobalt, the total oxidation speed of ethyl benzol is less, but the composition of the products is basically different from the composition of the products in the presence of PrMA-Co(II) (Fig. 3, curves 2, 2', 2").

The dependence of the oxygen absorption speed on the quantity of polymer catalysts containing cobalt (Fig. 4) has a critical (curve 2 and 3) or extreme (curve 1) character, which can be related to the participation of these catalysts not only in the stage of initiation of radicals by means of the breakdown of the hydroperoxide-catalyst compound, but to the participation of the heterogeneous catalyst in the chain-breaking stage [11].

Literature

1. Yuffa, A.Ya., Lisitski G.V. Successes of Chemistry, 1978, vol. 47, No. 8, p. 1414.
2. Collect. Catalysts containing the applied compounds. Symposium Materials. Novosibirsk; Published by the Executive Committee of Siberian Division of USSR Academy of Science, 1980, Part II.
3. Kokoryn, A.I., Berentsebe V.V., Kopylova V.D., Frumkina E.L. Kinetics and Catalysis, 1983, vol. 24, No. 1, p. 181.

4. Popova T.K., Malikov B.F., Popova H.I., Zalukova L.K., Tr. All-union Conference on Mechanisms of Catalytic Reactions. M.: Nauka [Science], 1978, vol. 2, p. 43.
5. Rashidova S.Sh., Usmanova M.M., Azizov U.M., Rakhmatullaeva M.Sh., Kayumova Sh.A. Coll. Catalysts Containing Applied Compounds. Symposium Materials. Novosibirsk: Published by the Executive Committee of the Siberian Division of the USSR Academy of Sciences, 1980, Part II, p. 167.
6. Kolot V.N., Kudryavtsev G.I., Litovchenko G.D., Keitko I.Ya., Yel'tsov A.V. High-molecular Compounds, 1976, vol. 20A, No. 3, p. 546.
7. Kolot V.N., Kudryavtsev G.I., Litovchenko G.D., Keitko I.Ya., Yel'tsov A.V. High-molecular Compounds, 1976, vol. 18A, No. 9, p. 2086.
8. Reibel I.M., Sychev A.Ya., Podgornaya L.P. Zh. Fiz. Khimiya [Journal of Physical Chemistry], 1970, vol. 44, No. 1, p. 75.
9. Vinogradova V.G., Mabzyc Z.K., Yemanuel N.M. Report of USSR Academy of Sciences, 1969, vol. 188, No. 3, p. 616.
10. Vetchinkina V.N., Skibida I.P., Madzus Z.K. Neftekhimiya [Petroleum Chemistry], 1976, vol. 16, No. 1, p. 135.
11. Silaxktaryan N.T., Salukvadse L.V., Norikov Yu.D., Blyumberg Ye.A., Yemanuel N.M. Kinetics and Catalysis, 1982, vol. 23, No. 1, p. 77.

Crimson Note: We have used standard phonetic transcription for the authors surnames.

All-union Scientific Research
Chemical-technological Institute
for the Medical Industry, Tashkent

Received for
Publication
Oct. 31, 1983

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.